

## 双峰聚合物分子刷的层化机理

孙 喆<sup>1,\*</sup> 宋海华<sup>2</sup>( <sup>1</sup>天津理工大学化学化工学院, 天津 300384; <sup>2</sup>天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 建立了用于模拟双峰聚合物分子刷相结构的自洽场理论. 模拟结果表明, 良溶剂条件能够促使双峰聚合物分子刷裂分为内外两个亚分子层, 其中短链居于内分子层, 而长链伸展到外分子层. 体系溶解性的加强不仅使聚合物的密度分布逐渐趋近强分凝理论的解析结果, 而且加大了分子链的伸展和链段的局部取向程度. 分子链接枝密度的增加能够促使分子刷的层化, 并且在良溶剂区域, 不同接枝密度的分子链密度分布可以回归到同一条主线. 在良溶剂条件下, 长链的聚合度对短链的密度分布影响不大, 但能够导致长链向外分子层扩展.

**关键词:** 聚合物分子刷; 自洽场理论; 层化; 形态学

**中图分类号:** O641

## Stratification in Bimodal Polymer Brushes

SUN Zhe<sup>1,\*</sup> SONG Hai-Hua<sup>2</sup>( <sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, P. R. China; <sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China)

**Abstract:** The density profiles in a mixture of bimodal polymer brushes and solvent were simulated with the aid of a self-consistent field theory (SCFT). The results showed that the bimodal brushes in good solvent form two sub-layers, which were in good agreement with those from both experiments and Monte Carlo simulations. And the increase of solubility not only makes the density profiles obtained by SCFT close to the results calculated with strong segregation theory (SST) asymptotically, but also leads to further stretching of polymer chains and sufficient orientation of chain segments. Moreover, the enlargement of grafting densities facilitates the stratification of brushes. In good solvent condition, density profiles with different total grafting densities could fall onto the same master curve. Additionally, polymerization index of long chains plays an important role in stretching of long chains, but it has little effect on density profiles of short chains.

**Key Words:** Polymer brushes; Self-consistent field theory; Stratification; Morphology

聚合物分子刷由大量接枝于固体表面的分子链构成, 这种结构能有效地提高固体的润湿和粘结性能, 增强胶体稳定性和生物相容性, 在纳米杂化材料、药物控制释放、色谱以及生物技术等众多领域有着广泛的应用. 研究表明<sup>[1-3]</sup>, 分子刷优异的表面性能与分子链的接枝形态、密度分布以及构象特征密切相关, 因此对聚合物分子刷的构象特征、介观形态及其标度行为的理论研究已成为这一领域的重要课题.

自洽场理论是描述聚合物分子刷的平衡态结构

的主要方法之一. 在高接枝密度或排除体积作用较强的情况下, 自洽场理论能够简化为解析可解的强分凝理论(SST)<sup>[4,5]</sup>. 该理论假定接枝分子链只能向远离接枝表面的方向伸展, 不能折返, 因而分子链的平衡构象分布可以由最可几路径代替, 此时分子刷的密度分布可以通过自洽场方程解析求得. 对聚合物分子刷的 Monte Carlo 模拟<sup>[6,7]</sup>、分子动力学模拟<sup>[8,9]</sup>以及实验研究<sup>[10-14]</sup>表明 SST 适用于良溶剂或高接枝密度的极端情况. 与 SST 不同, 自洽场理论的数值

Received: February 10, 2008; Revised: April 19, 2008; Published on Web: May 16, 2008.

\*Corresponding author. Email: zhesun@tjut.edu.cn; Tel: +8622-84736580

方法能够计算分子刷的折返、团缩等构象,可用于各种接枝密度和溶剂条件下分子刷平衡态结构的模拟<sup>[15-18]</sup>.

目前,数值自洽场方法主要用于模拟单分散分子刷,而本文将此方法推广至双峰聚合物分子刷体系(包含两种聚合度的分子链,为多分散聚合物分子刷的简单模型).一些 Monte Carlo 模拟<sup>[19]</sup>和实验<sup>[20,21]</sup>表明,在一定溶剂条件下分子刷会自发形成内外两个分子亚层,其中聚合物长链主要集中于外层,而短链则压缩在内层.为了对这一现象进行理论分析,本文建立了适用于双峰聚合物分子刷与溶剂混合体系的自洽场方程,考察了相互作用参数对双峰聚合物的平衡态密度分布和局部取向程度的影响,研究了接枝密度和长链的聚合度对层化结构的作用,并且将上述结果与强分凝理论和 Monte Carlo 模拟进行了比较,讨论了强分凝理论的适用范围.

## 1 模型

考虑如图 1 所示接枝于固体壁面的聚合物分子刷与小分子溶剂组成的混合体系.该体系中,聚合物的分子量分布为双峰(Bimodal)形式,即包含长、短两种链长的分子链,其聚合度分别记为  $N_{pl}$  和  $N_{ps}$ .如果固体壁面的面积为  $A$ ,接枝的长、短分子链的物质的量分别为  $n_{pl}$  和  $n_{ps}$ ,那么双峰聚合物的总接枝密度表示为  $\sigma=(n_{pl}+n_{ps})/A$ .假定聚合物的重复单元与溶剂分子的差别仅仅在于化学组成,两者具有相同的体积  $\rho_0^{-1}$ .在不可压缩条件下,体系的总体积满足关系:  $V \equiv Ad=(n_{pl}N_{pl}+n_{ps}N_{ps}+n_s)/\rho_0$ ,其中  $n_s$  表示溶剂分子的物质的量,  $d$  为体系的总厚度.由此,双峰聚合物中长分子链和短分子链及溶剂分子的平均体积分数可以分别表示为  $f_{pl}=\sigma_{pl}N_{pl}/(\rho_0 d)$ ,  $f_{ps}=\sigma_{ps}N_{ps}/(\rho_0 d)$  和  $f_s=n_s/(n_{pl}N_{pl}+n_{ps}N_{ps}+n_s)$ .

定义聚合物的长链和短链密度泛函为

$$\hat{\phi}_K(\mathbf{r})=\frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^{n_K} \int_0^{N_K} dt \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i,K}(t)) \quad (1)$$

这里,  $K=pl, ps$ , 表示长、短两种链长的分子链.溶剂分子的密度泛函可表示为

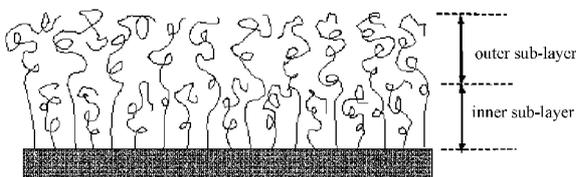


图 1 双峰聚合物分子刷示意图

Fig.1 Schematic picture for bimodal polymeric brushes

$$\hat{\phi}_s(\mathbf{r})=\frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^{n_s} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i,s}) \quad (2)$$

由此,体系的正则系综配分函数:

$$Z=\prod_K \frac{1}{n_K!} \int \prod_{i=1}^{n_K} D\mathbf{r}_{i,K}(\cdot) \exp\left[\frac{3}{2a^2} \int_0^{N_K} \dot{\mathbf{r}}_{i,K}^2(t) dt\right] \times \delta(\mathbf{r}_{i,K}(0)-\mathbf{r}_{surf}) \prod_{j=1}^{n_s} d\mathbf{r}_{j,s} \times \delta\left(1-\sum_K \hat{\phi}_K(\mathbf{r})-\hat{\phi}_s(\mathbf{r})\right) \times \exp\left[\frac{1}{2} \rho_0 \int d\mathbf{r} \chi \hat{\phi}_s(\mathbf{r}) \cdot \sum_K \hat{\phi}_K(\mathbf{r})\right] \quad (3)$$

其中,  $a$  表示聚合物的 Kuhn 统计链段长度,  $\chi$  表示聚合物和溶剂分子之间的 Flory-Huggins 相互作用参数,  $(\cdot)$  表示对高斯链上每个连续节点的所有构象.

假定双峰聚合物均匀地接枝于壁面,两种聚合物的密度场仅与垂直于壁面的距离  $r_{\perp}$  有关,故可将长链的均方回转半径  $R_g$  作为标尺在配分函数中进行无因次化.令  $z=r_{\perp}/R_g=r_{\perp}/(N_{pl}a^2/6)$ ,并将密度场  $\phi_K$ 、化学势场  $\omega_K$  以及压力场  $\Xi$  引入配分函数得到,

$$Z=N \int \prod_K D\phi_K D\omega_K D\phi_s D\omega_s D\Xi \exp(-nF) \quad (4)$$

其中,  $N$  为归一化因子,  $n=n_{pl}N_{pl}+n_{ps}N_{ps}+n_s$ ,  $F$  表示体系的自由能:

$$F=-\sum_K \frac{f_K}{N_K} \ln \frac{Q_K N_K}{f_K} - f_s \ln \frac{Q_s}{f_s} + d^{-1} \int dz \left[ \sum_K (\chi \phi_s \phi_K - \omega_K \phi_K) - \omega_s \phi_s \right] \quad (5)$$

其中,  $d$  为总厚度,  $Q_K$  和  $Q_s$  分别表示长链和短链分子刷以及溶剂分子的配分函数:

$$Q_K = \int_0^d q_K(z, \nu_K) dz \quad (6-a)$$

$$Q_s = \int_0^d dz_s \exp[-\omega_s(z_s)] \quad (6-b)$$

这里,  $\nu_K=N_K/N_{pl}$  表示以长链聚合度为基准的相对分子链长.聚合物的前向传播子  $q_K(z,s)$  和后向传播子  $q_K^*(z,s)$  分别为:

$$q_K(z,s) = \int_0^d dz_K \langle z_K, 0 | z, s \rangle \quad (7-a)$$

$$q_K^*(z,s) = \int_0^d dz_K \langle z, s | z_K, \nu_K \rangle \quad (7-b)$$

其中,分子链的路径积分定义为

$$\langle z_1, s_1 | z_2, s_2 \rangle = \int_0^d Dz(\cdot) \delta(z(s_1)-z_1) \delta(z(s_2)-z_2) \times \exp\left[-\int_{t_1}^{t_2} \left[ \frac{1}{4} \dot{z}^2(s) + N_{pl} \omega(z(s)) \right] ds\right] \quad (8)$$

假定双峰聚合物分子刷的自由能鞍点构象为热力学平衡构象. 因此, 对自由能求极值可以得到以下方程组:

$$\omega_k(z) = \chi \phi_s(z) + \Xi(z) \quad (9-a)$$

$$\omega_s(z) = \chi [1 - \phi_s(z)] + \Xi(z) \quad (9-b)$$

$$\sum_K \phi_k(z) + \phi_s(z) = 1 \quad (9-c)$$

$$\phi_k(\mathbf{r}) = -\frac{f_k V}{N_k} \frac{\delta \ln Q_k}{\delta \omega_k} \quad (9-d)$$

$$\phi_s(\mathbf{r}) = -f_s V \frac{\delta \ln Q_s}{\delta \omega_s} \quad (9-e)$$

可见, 长链和短链分子刷具有相同的有效势场. 用  $W(z) = N_{pl} \omega_k(z)$  进行代换, 并将前向和后向传播子代入方程组消去  $\Xi$ 、 $\phi_s$  和  $\omega_s$ , 可以得到以下的闭合自治场方程组:

$$W(z) = N_{pl} \chi [1 - 2 \sum_K \phi_k(z)] - \ln [1 - \sum_K \phi_k(z)] \quad (10-a)$$

$$\phi_k(z) = \frac{f_k d}{Q_k} \int_0^1 ds q_k(z, s) q_k^+(z, s) \quad (10-b)$$

将壁面距离  $z$  和链段位置  $s$  划分为  $100 \times 100$  的网格, 数值求解上述自治场方程组. 若以  $\Delta z$  和  $\Delta s$  分别表示  $z$  和  $s$  的计算步长, 那么分子链的前向和后向传播子满足以下递归形式:

$$q_k(z_i, s_j) = \exp(-W(z_i) \Delta s) G[z_i, q_k(z_i, s_j - \Delta s)] \quad (11-a)$$

$$q_k^+(z_i, s_j) = \exp(-W(z_i) \Delta s) G[z_i, q_k^+(z_i, s_j + \Delta s)] \quad (11-b)$$

$$G[z_i, f(z_i)] = \sum_{i'=0}^{M_i} \Delta z \exp[-\frac{1}{4} (z_i - z_{i'})^2 / \Delta s] f(z_{i'}) \quad (11-c)$$

传播子的初始条件满足:

$$q_k(z_i, 0) = \begin{cases} 1 & z_i = 0 \\ 0 & z_i \neq 0 \end{cases}; q_k^+(z_i, \nu_k) = 1 \quad (12)$$

需要说明的是, 体系的总厚度  $d$  的选取必须足够大以便使长链和短链聚合物拥有充分的伸展空间, 否则聚合物分子链的密度分布将被压缩在一定的空间范围以内, 与模型假设矛盾.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂效应

根据上述理论模型, 双峰聚合物分子刷完全浸没于溶剂中, 此时溶剂与聚合物分子链间的相互作用参数  $\chi$  将直接影响分子链的密度分布. 如图 2 所示, 分子链在不同溶剂条件下具有不同的密度分布形式. 当相互作用参数  $\chi = 0.2$  (图 2(d)) 时, 影响双峰聚合物密度分布的主要因素为接枝表面对分子链的熵排斥效应, 此时长链和短链处于同一分子层. 当体系处于无热溶剂  $\chi = 0$  中, 图 2(c) 显示总密度分布仍然为平滑的单峰形式, 但是短链的密度分布的峰值较长链更加接近接枝表面. 随着体系对聚合物溶解性的加强, 即  $\chi$  进一步降低, 双峰聚合物的分子层逐渐裂分为两个亚层. 如图 2(a)、2(b) 所示, 聚合物的短链集中于内分子层, 而长链则向外层伸展, 总密度

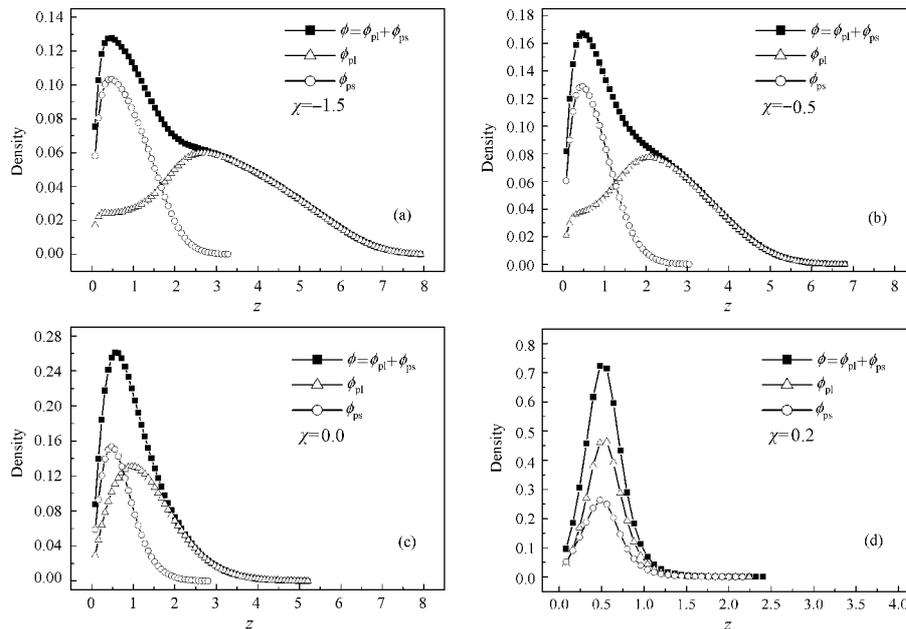


图 2 不同溶剂条件下的分子链密度分布

Fig.2 Density profiles of bimodal polymeric brushes under different solvent conditions

$$\sigma_{pl} = 0.01, \sigma_{ps} = 0.02, N_{pl} = 100, N_{ps} = 30$$

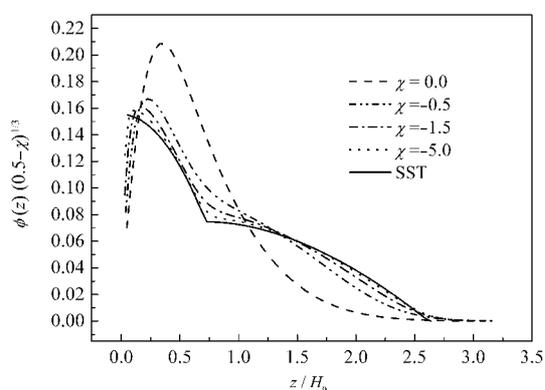


图3 自洽场理论与强分凝理论计算得到的不同溶剂条件下分子链总密度分布的比较

Fig.3 Comparison of density profiles between SCFT and SST under different solvent conditions

分布在内外亚层的界面处出现拐点. 这一现象说明在良溶剂条件下, 长链聚合物的伸展比短链聚合物能更有效地降低体系的自由能. 上述结果与Lai等<sup>[19]</sup>的Monte Carlo模拟是一致的. 同时, 内外亚层的存在也为Goedel等<sup>[20]</sup>和Levicky等<sup>[21]</sup>各自独立的中子反射率实验所证实.

Brishtein等<sup>[22]</sup>在Milner<sup>[4,5]</sup>和Lai<sup>[6]</sup>等提出的强分凝理论(SST)基础上, 推导了双峰聚合物分子刷的解析自洽场理论. 根据该理论, 如果将总密度分布和壁面距离分别标度为 $\phi(z)(0.5-\chi)^{1/3}$ ,  $z/H_0$  ( $H_0=N_{ps}[8\sigma \cdot (0.5-\chi)/\pi^2]^{1/3}$ ), 则在不同溶剂条件下的密度分布将重合于同一条主线. 图3为不同溶剂条件下, 自洽场理论的模拟结果与强分凝理论的解析计算结果的比较. 可以看出, 在近壁面位置, 模拟结果显示聚合物分子刷存在一个“耗尽区域”(depletion zone), 而SST并没有显示这一区域的存在, 这是因为强分凝理论忽略了接枝壁面对聚合物构象熵的影响. 由图可知,

随着 $\chi$ 的减小导致SCFT的模拟结果逐渐逼近SST的解析结果, 特别是在 $\chi=-0.5$ 时模拟结果与SST已经十分接近. 二者的差别主要在三个方面: (1) 在良溶剂条件下, 耗尽区域仍然存在而且更加靠近壁面, 这表明SST的计算结果是SCFT模拟的极限情况; (2) 在密度分布曲线远离接枝表面的一端, SCFT的曲线存在一个呈指数方式降低的转角, 与SST的结果不一致, 这是由于聚合物分子层的顶部分子链的密度很低, 分子链的伸展路径与经典近似间的偏差较大; (3) 在内外分子层界面处, SST的结果呈现出明显的转折, 而SCFT的模拟结果却比较平滑, 这是因为SST假定内外分子亚层存在严格的界面, 而SCFT的模拟未作上述限制.

聚合物分子链链段的局部取向程度是衡量分子链局部伸展特性的标志之一, 可以定义为

$$\langle \cos\theta_s \rangle_K = \left\langle \frac{z(s)-z(s-1)}{|\mathbf{r}(s)-\mathbf{r}(s-1)|} \right\rangle_K \quad (13)$$

由图4可知, 无论长链还是短链, 随着链段相对位置的增大, 链段的局部取向程度均降低. 在分子链靠近接枝表面的一端, 链段的局部取向程度最大, 说明壁面的熵排斥效应导致了分子链在接近壁面的位置充分伸展. 在分子链的另一端, 聚合物的浓度趋近于零, 分子链可以充分松弛, 所以链段的局部取向程度也逐渐趋近于零. 在不同的溶剂条件下, 相互作用参数越小的体系链段的局部取向程度越高. 这是因为相互作用参数越小, 标志着聚合物在体系中溶解性越强, 分子链的伸展程度越高, 链段的局部取向程度也随之增大. 由图4(b)可知, 在 $\chi=0.2$ 时曲线没有拐点, 而 $\chi=-5.0$ 时曲线存在两个拐点. 拐点的产生与长链聚合物在内分子层伸展密切相关, Lai等<sup>[19]</sup>的Monte

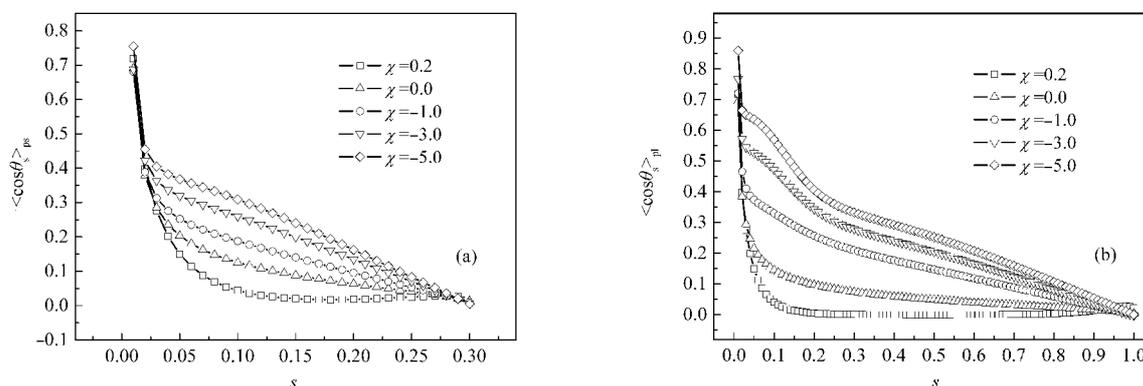


图4 不同溶剂条件下链段的局部取向程度随链段相对位置的变化

Fig.4 Plots of local orientation of bond-connecting segment  $s-1$  and  $s$  vs the relative position of the  $s$ th segment under different solvent conditions

(a) short chains; (b) long chains;  $\sigma_{ps}=0.01$ ,  $\sigma_{ps}=0.02$ ,  $N_{ps}=100$ ,  $N_p=30$

Carlo 模拟研究也发现了上述现象.

分子链密度分布的一阶矩表征了分子刷的链段相对于壁面的平均距离,其表达式为:

$$\langle z \rangle_K = \frac{\int_0^d \langle z \rangle \cdot \phi_K(z) dz}{\int_0^d \phi_K(z) dz} \quad (14)$$

图 5 反映了相互作用参数对密度分布一阶矩的影响. 随着相互作用参数的减小,长链和短链密度分布的一阶矩逐渐增大. 依据强分凝理论的推导结果,长链和短链密度分布的一阶矩与  $(0.5-\chi)$  的标度关系为  $\langle z \rangle_K \propto (0.5-\chi)^{1/3}$ . 然而,自洽场模拟结果显示相互作用  $\chi$  在 0.2 到 -0.5 之间没有明显的标度关系,在 -2.0 到 -5.0 之间长链和短链的标度指数的拟合结果分别为 0.35 和 0.27. 与强分凝理论的计算结果相比,长链的标度指数偏大而短链的标度指数偏小. 尽管如此,仍然可以认为双峰聚合物分子刷的分子链在不同  $\chi$  值的良溶剂条件下伸展存在自相似特性.

### 2.2 接枝密度的影响

图 6 为两种相互作用参数条件下,体系总的接枝密度与分子链密度分布的关系. 当  $\chi=-0.1$  时,随着总接枝密度的增大,体系的分子链密度分布逐渐向远离接枝表面的方向扩张,并且由单分子层结构转变为内外两个亚层的双分子层结构. 这是因为接枝密度的增加使得分子链的堆砌更加紧密,从而导致分子链之间的排斥作用增大,因此长链聚合物进一步向远离接枝表面的方向伸展形成双分子层结构. 当相互作用参数减小至 -1.5 时,在同样的三种接枝密度下重新标度  $\phi(z)$  和  $z$  作图,发现不同接枝密度的分子链密度分布可以回归到同一条主线(如图

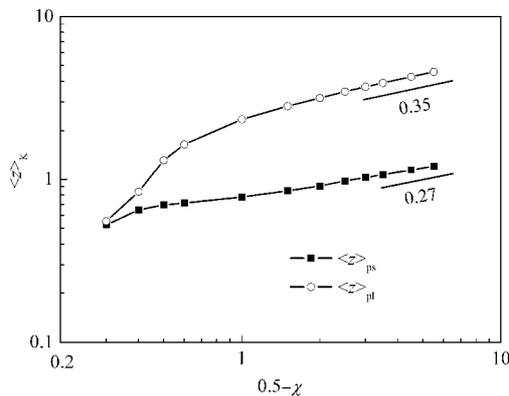


图 5 不同溶剂条件下密度分布的一阶矩  
Fig.5 The first moment of the density profiles under different solvent conditions

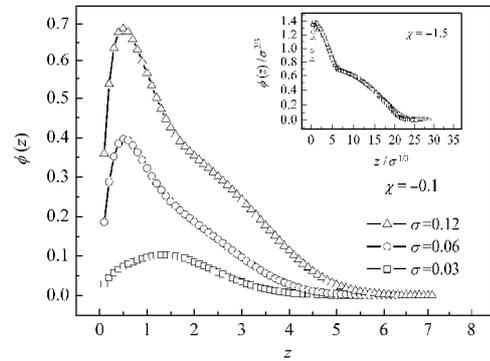


图 6  $\chi=-0.1$  时总接枝密度对分子链密度分布的影响  
Fig.6 Density profiles of bimodal brushes for different total grafting densities with  $\chi=-0.1$   
The inset shows the rescaled density profiles with  $\chi=-1.5$ .  
 $N_p=30, N_{pl}=100$

6 的内图所示). 这一结果说明在聚合物充分溶解的情况下,接枝密度不同的体系具有相似的分子层结构.

图 7 为固定短链接枝密度等于 0.04 的条件下,不同的长链接枝密度对  $\phi(z)/\sigma^{2/3}$  和  $z/\sigma^{1/3}$  关系曲线的影响. 可以看出长链接枝密度的变化同样导致内外分子层界面的移动,而且接枝密度越高,外分子层的厚度在整个分子层厚度中所占的比例越大. 值得注意的是,在内分子层,  $\phi(z)/\sigma^{2/3}$  和  $z/\sigma^{1/3}$  的函数关系并不依赖于长链接枝密度,不同长链接枝密度的  $\phi(z)/\sigma^{2/3}$  和  $z/\sigma^{1/3}$  关系曲线均与长链接枝密度为零(表面仅接枝单分散短链聚合物)时曲线重合. 在短链接枝密度不同的情况下,我们也发现了同样的规律.

### 2.3 长链聚合度的影响

强分凝理论认为双峰聚合物中长链的聚合度仅影响长链的密度分布,对短链的密度分布无影响. 为了考察这一结论的有效性,本文在不同长链聚合度

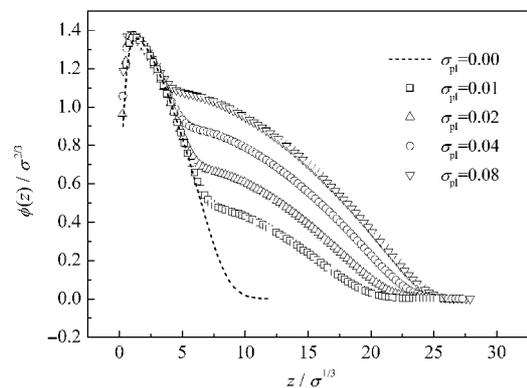


图 7 不同长链接枝密度下  $\phi(z)/\sigma^{2/3}$  与  $z/\sigma^{1/3}$  的关系  
Fig.7 Scaling plot of  $\phi(z)/\sigma^{2/3}$  versus  $z/\sigma^{1/3}$  with different  $\sigma_{pl}$   
 $\sigma_p=0.04, N_p=30, N_{pl}=100, \chi=-1.5$

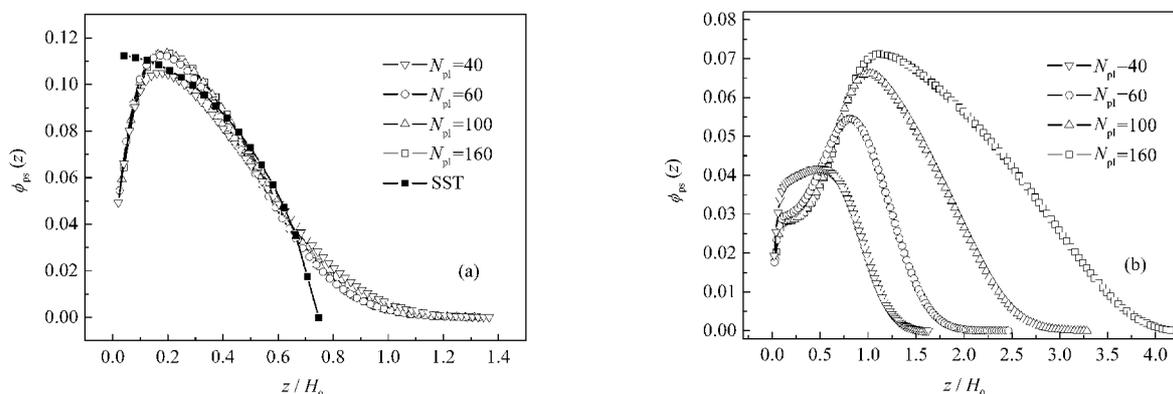


图8 长链的聚合度对短链(a)和长链(b)密度分布的影响

Fig.8 Density profiles of short (a) and long chains (b) for different polymerization degrees of long chains

$$\sigma_{pl}=0.01, \sigma_{ps}=0.02, N_{ps}=30, \chi=-1.0$$

下计算了长链和短链的密度分布(如图8所示).图8(a)表明长链聚合度对短链的密度分布存在轻微的影响,其中 $N_{pl}=40$ 时短链密度分布与其它三者的偏差相对较大,这可能是由于 $N_{pl}=40$ 时长链和短链的链长差别不大,所形成的分子层结构与其它三者存在一定差别.可以看出,短链密度分布的自洽场模拟结果与强分凝理论的解析结果存在明显的偏差,偏差主要集中于“耗尽”区域和内外分子层的界面区域.在图8(b)中,长链聚合度对长链密度分布的影响主要有两个方面.一方面,链长的增加导致了内外分子亚层的形成,并且内外亚层的界面逐渐向远离接枝表面的方向移动.另一方面,链长的增长并没有压缩内分子层,而是增加了外分子层的厚度,使分子链进一步向空间扩展.

### 3 结论

建立了双峰聚合物分子刷与溶剂混合体系的自洽场方程理论.模拟结果表明,在良溶剂区域双峰聚合物分子刷存在内外两个亚分子层,分子链与溶剂之间的相互作用参数是促使分子刷层化的主要因素.体系对聚合物的溶解性越强,分子链的伸展程度越高,链段的局部取向程度也随之增大.将模拟结果与强分凝理论比较,发现体系溶解性的加强使模拟结果逐渐趋近强分凝理论的解析结果.而且,分子链密度分布的一阶矩与 $(0.5-\chi)$ 之间存在标度关系,但标度指数与强分凝理论并不一致.接枝密度的增加能够促进双峰分子刷的层化,而且在良溶剂区域不同接枝密度的分子链密度分布可以回归到同一条主线.模拟发现在良溶剂条件下,长链的聚合度对短链的密度分布影响不大,但能够导致长链向外分子层扩展.

### References

- Mendez, S.; Curro, J. G.; McCoy, J. D. *Macromolecules*, **2005**, *38*: 174
- Yang, S.; Yan, D. D.; Shi, A. C. *Macromolecules*, **2006**, *39*: 4168
- Currie, E. P. K.; Norde, W.; Cohen Stuart, M. A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *100-102*: 205
- Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.*, **1988**, *5*(5): 413
- Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules*, **1989**, *22*(2): 853
- Lai, P. Y.; Zhulina, E. B. *J. Phys. II*, **1992**, *2*(3): 547
- Pépin, M. P.; Whitmore, M. D. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*(18): 8181
- Murat, M.; Grest, G. S. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*(10): 1074
- Grest, G. S. *Macromolecules*, **1994**, *27*(2): 418
- Marzolin, C.; Auroy, P.; Deruelle, M. *Macromolecules*, **2001**, *34*(25): 8694
- Cosgrove, T.; Heath, T. G.; Phipps, J. S. *Macromolecules*, **1991**, *24*(1): 94
- Auroy, P.; Auvray, L.; Leger, L. *Macromolecules*, **1991**, *24*(9): 2523
- Kent, M. S.; Majewski, J.; Smith G. S. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*(13): 5635
- Kent, M. S.; Lee, L. T.; Factor, B. J.; Rondelez, F.; Smith, G. *J. Phys. IV*, **1993**, *3*(8): 49
- Wang, R.; Qiu, F.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*(20): 9447
- Mendez, S.; Curro, J. G.; McCoy, J. D. *Macromolecules*, **2005**, *38*(1): 17
- Netz, R. R.; Schick, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*(15): 5105
- Pattanayek, S. K.; Pham, T. T.; Pereira, G. G. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*(21): 214908
- Lai, P. Y.; Zhulina, E. B. *Macromolecules*, **1992**, *25*(20): 5201
- Goedel, W. A.; Luap, C.; Oeser, R. *Macromolecules*, **1999**, *32*(22): 7599
- Levicky, R.; Koneripalli, N.; Tirrell, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*(8): 2616
- Birshtein, T. M.; Liatskaya, Y. V.; Zhulina, E. B. *Polymer*, **1990**, *31*(11): 2185